

PACS numbers: 68.35.bt, 68.37.-d, 68.43.Vx, 68.55.jd, 81.15.Cd

## Одержання та фізичні властивості моно- та багатошарових металевих наноструктур

В. А. Артемюк, Л. І. Карбівська, О. Я. Кузнецова,  
В. Л. Карбівський, Л. П. Ключенко, С. С. Смоляк

*\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

Аналіза літературних даних показує, що вивчення поверхнево нанесених металевих наноструктур є актуальною проблемою фізики поверхні. Кінцева структура тонких плівок залежить від значної кількості параметрів і чинників, таких як відмінності постійних ґратниць і коефіцієнтів термічного розширення речовини, що наноситься, та підложжя, що, в свою чергу, приводить до виникнення внутрішніх напружень і подальшої деградації плівки. В процесі формування моно- та багатошарових структур вагоме місце займають такі параметри, як температура та структура підложжя, швидкість осадження, фрагментація нанокластерів, характеристика змочування, час нанесення, віддаль від кювети до зразку, тиск у камері та температура розтопу в кюветі. Цілеспрямоване керування цими параметрами уможливило прогнозувати та створювати поверхневі структури з необхідним набором фізико-хімічних властивостей.

Analysis of the literature data shows that the study of surface-deposited metallic nanostructures is an actual problem of surface physics. The final structure of thin films depends on a large number of parameters and factors such as the differences between the unit-cells' sizes as well as between the coefficients of a thermal expansion of a deposited substance and substrate that leads to internal stresses and a subsequent degradation of film. Many parameters such as temperature and a substrate structure, a deposition rate, fragmentation of nanoclusters, wetting parameters, time of application, dish-sample distance, pressure in a chamber, and temperature of melt in a dish can play an important role during the mono- and multilayer structures' formation. The goal-directed control of these parameters allows prediction and fabrication of surface structures with a required set of the physical and chemical properties.

Анализ литературных данных показывает, что изучение поверхностно

нанесённых металлических наноструктур является актуальной проблемой физики поверхности. Конечная структура тонких плёнок зависит от большого количества параметров и факторов, таких как различия постоянных решёток и коэффициентов термического расширения вещества, которое наносится, и подкладки, что, в свою очередь, приводит к возникновению внутренних напряжений и дальнейшей деградации плёнки. В процессе формирования моно- и многослойных структур весомое место занимают такие параметры как температура и структура подложки, скорость осаждения, фрагментация нанокластеров, характеристика смачивания, время нанесения, расстояние от кюветы до образца, давление в камере и температура расплава в кювете. Целенаправленное управление этими параметрами позволяет прогнозировать и создавать поверхностные структуры с необходимым набором физико-химических свойств.

**Ключові слова:** моношари металів, нанорельєф поверхні, термічне напорошення, субшерсткість.

**Keywords:** monolayers of metals, nanorelief surface, thermal spraying, subroughness.

**Ключевые слова:** монослои металлов, нанорельеф поверхности, термическое напыление, субшероховатость.

*(Отримано 1 серпня 2017 р.)*

## 1. ВСТУП

Одержання наноструктур металів на атомарно чистих поверхнях напівпровідникових монокристалів є однією з актуальних проблем фізики поверхні [1–6]. Основною причиною є межа розділу метал–напівпровідник, яка є робочою компонентою для багатьох електронних пристроїв. Мініатюризація сучасних електронних пристроїв призвела до того, що розміри складових компонентів можуть досягати декількох десятків нанометрів. Тонкі плівки є основою сучасної електроніки. Вони застосовуються в якості активних елементів в інтегральних схемах та пасивних елементах, в якості з'єднувальних і металізувальних шарів. Стабільність фізичних властивостей тонкопліткових систем визначає надійність мікроелектронних пристроїв, які використовують дані з'єднання.

Механізм утворення металевих моношарових наноструктур є одним із напрямів атомної інженерії поверхні, яка уможливорює одержати інформацію про процеси самоорганізації та механізми росту нанооб'єктів, що створює передумови для синтезу матеріалів із заданими характеристиками [7, 8]. Дослідження процесів формування наноструктур золота, срібла, міді та нікелю при термічному нанесенні є актуальним не тільки з фундаментальної то-

чки зору принципів організації наноструктур, зокрема, однокомпонентних металевих, а й їх можливим практичним застосуванням, зокрема, в наноелектроніці.

Фізичні властивості таких структур, як нанощерсткість, морфологія поверхні, густина електронних станів визначають їх можливе застосування. Експериментальне вивчення особливостей наноструктур Au, Ag, Cu та Ni, їх зародження, ріст, агломерація, утворення конгломератів відкриває нові можливості в розумінні впливу розмірного ефекту на фізико-хімічні властивості таких матеріалів. З іншого боку, відкриття в області нанотехнології дають можливість для застосування тонких металевих плівок з наноструктурованою морфологією, це можуть бути пористі шари, наночастинки, а також квантові точки металу, нанесеного на діелектричні або напівпровідникові підложжя. Наприклад, зростає інтерес до використання оптичних властивостей срібних наночастинок в якості функціонального компонента як в різних продуктах, так і в якості датчиків. Наноструктури срібла використовуються в багатьох технологіях і належать до широкого спектру споживчих товарів, які використовують їхні оптичні, провідні й антибактеріальні властивості [9–13]. Наночастинки срібла ефективно використовуються при конструюванні оптичних елементів, що поглинають і розсіюють світло, на відміну від багатьох барвників і пігментів, мають колір, який залежить від розміру та форми частинок. Отже, наноструктури благородних металів використовуються в багатьох споживчих технологіях, які експлуатують їх фізичні властивості, зокрема, оптичні, електропровідні, антибактерицидні тощо [10–14].

Можна виділити дві основні групи бінарних сполук: метал–метал та метал–напівпровідник. У першій групі зазвичай розглядають бінарне з'єднання алюміній–золото, у зв'язку з широким використанням даних матеріалів в мікроелектроніці в якості з'єднувальних провідників та корпусів. У групі метал–напівпровідник велику увагу приділяють системі метал–Si. Сполуки даної системи мають унікальні фізичні властивості [15, 16], що потенційно практично застосовуватимуться в оптоелектронних світловипромінювальних пристроях, інфрачервоних детекторах та пристроях перетворення сонячної енергії [17]. Система метал–Si також є цікавою завдяки можливостям інжекції спіноляризованих електронів в напівпровідниковий шар, що відкриває нові можливості для пристроїв спінтроники. У даному значенні дослідження процесів формування наноструктур золота, срібла, міді та нікелю при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору, оскільки дозволяє одержати інформацію про принципи організації металевих наноструктур, зокрема, ме-

талевих однокомпонентних, а також з практичної сторони.

## 2. РЕКОНСТРУЙОВАНІ МОНОКРИСТАЛІЧНІ ПОВЕРХНІ

Електронні властивості й атомова будова поверхні відрізняються від об'єму внаслідок того, що для атомів поверхневого шару хемічні зв'язки будуть розірвані при розколюванні кристалу, а тому поверхневі електрони мають тенденцію до формування нових зв'язків. Тобто неспарені електрони готові утворити зв'язок з чужорідними атомами, які адсорбуються на поверхні або з атомами того ж самого елемента. Але якщо поверхня атомарно чиста, гладка й на ній відсутні сторонні атоми, то для поверхневих електронів лишається можливість утворити додаткові зв'язки з атомами поверхні. У найпростішому випадку сусідні атоми поверхневого шару з'єднуються в пари (димери), атоми кожного димеру зближуються один з одним та одночасно віддаляються від сусідніх атомів на поверхні, які увійшли до інших димерів. При цьому на поверхні змінюється період кристалічної ґратниці й формується реконструйована поверхня. Після формування димерів поверхня суміститься сама з собою лише після зсуву на відстань між центрами сусідніх димерів, яка вдвічі більше періоду ґратниці у внутрішніх шарах. Таку реконструкцію позначають як  $2 \times 1$ , це означає, що період вздовж одного з напрямків на поверхні збільшився вдвічі, а вздовж іншого залишився незмінним. Після реконструкції на поверхні виникає нова поверхнева фаза. Поверхня зберігає свої напівпровідникові властивості, проте вони будуть відрізнятися від об'єму. Реконструкція  $2 \times 1$  є найпростішою та може різко змінитися. Наприклад в кремнії при деяких температурних навантаженнях може з'явитися більш складна структура  $7 \times 7$ , тобто при реконструюванні атоми поверхневого шару об'єднуються в збільшені комірки. Слід відмітити, що поверхнева фаза це двовимірний шар на поверхні монокристалу, який знаходиться в термодинамічній рівновазі з об'ємною фазою. Якщо провести напорошення на монокристалічне підложжя моношар чужорідної речовини, то в термодинамічно рівноважних умовах на поверхні буде формуватися інша поверхнева фаза, тобто нова речовина з атомів підложжя та чужорідних атомів зі своєю власною електронною структурою, кристалічною ґратницею та відповідно зі своїми властивостями. При цьому потрібно розрізняти атоми, що входять до складу поверхневої фази (атоми в фазі) та атоми які знаходяться в надлишку по відношенню до концентрації чужорідних атомів, коли вся поверхня покрита поверхневою фазою (атоми на фазі) [18]. Зазначимо, що атоми «у фазі» відносно сильно зв'язані з підложжям, змінюють її валентну смугу та визначають поверхневу реконструкцію підложжя.

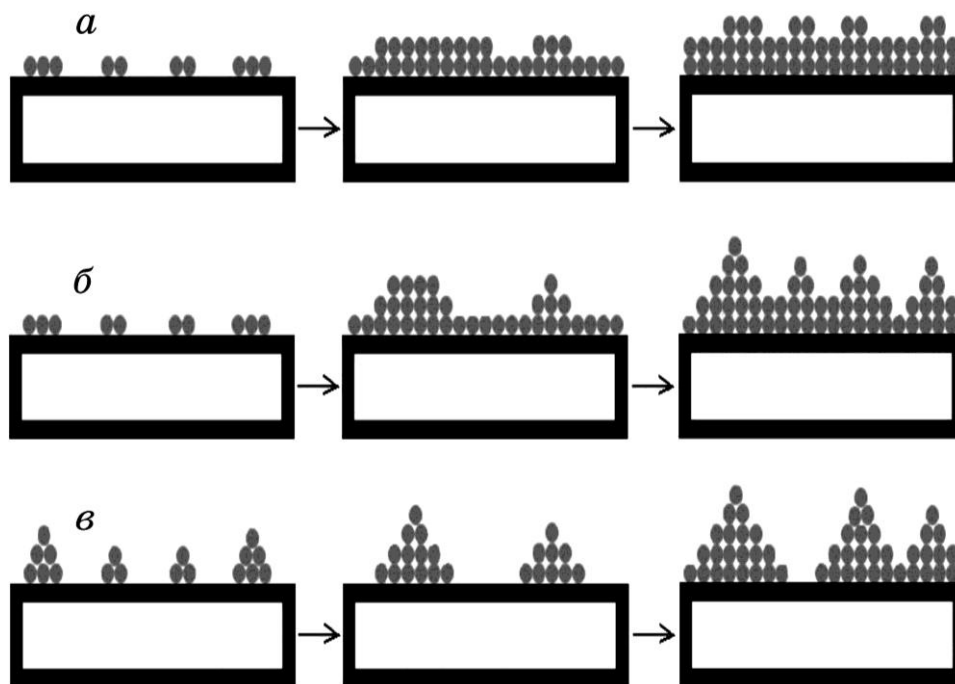
Атоми «на фазі» відносно слабо зв'язані з підложжям і не беруть участь у реконструкції поверхні та не змінюють її валентність.

### 3. МЕХАНІЗМИ РОСТУ МОНО- ТА БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУР НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ

Наразі виділяють два основних підходи до виготовлення наноструктурованих поверхонь. По-перше, це диспергувальний підхід, який засновано на одержанні мезоскопічних об'єктів подрібненням макроскопічних. Він включає в себе механічне подрібнення, фотолітографію, лазерне випаровування тощо. До другого підходу можна віднести конденсаційний підхід, тобто наноструктуровану синтезу з окремих атомів або молекул. Цей підхід має багато метод для конструювання металічних наночастинок [19, 20], втім однією з найперспективніших та відносно простих метод для формування наноструктур є напорошення в надвисоковакуумних установках [21].

Відомо, що механізми росту тонких плівок металів на різних підложжях описуються трьома основними типами росту. Перший — пошаровий ріст за принципом Франка–Ван дер Мерве (рис. 1, а), при цьому атоми плівки будуть зв'язані сильніше з підложжям аніж один з одним. В наслідок цього ріст наступного шару не почнеться до тих пір поки не закінчиться формування першого, має місце строго двовимірний ріст. Другий — пошаровий ріст з подальшим 3D-ростом острівців за механізмом Странського–Крастанова (рис. 1, б). Даний механізм широко використовується задля створення квантових точок у напівпровідникових структурах з різними сталими кристалічної ґратниці. До третього відноситься ріст за механізмом Фольмера–Вебера (рис 1, в), при якому спостерігається відносно сильний зв'язок між атомами плівки в порівнянні з атомами підложжя [22, 23]. Такий механізм росту, зазвичай, реалізується за термічного випаровування металу в надвисокому вакуумі на поверхню підложжя з подальшим формуванням острівкової металічної плівки [24].

Формування острівкових плівок з газової фази представляє собою процес виникнення зародків та їх подальший ріст. Отже, контролюючи зародкоутворення та ріст наноструктур на підложжі, можна спрогнозувати властивості осаджених тонкоплівкових структур. Зародкоутворення та ріст тонких плівок залежать від значної кількості чинників, контролювати які у процесі росту є надзвичайно проблематично. До таких чинників відносять рівень вакууму, швидкість осадження, крайову дифузю, температуру підложжя та його структуру [25, 26]. Ці три типи росту можуть мати відмінності при варіюванні термодинамічних параметрів [27]. Довгий час вважалося, що вирощування металів на напівп-



**Рис. 1.** Механізми формування тонких плівок: *a* — режим Франка–Ван дер Мерве (пошаровий ріст), *б* — режим Странського–Крастанова, *в* — режим Фольмера–Вебера (острівковий ріст).<sup>1</sup>

ровідникових поверхнях підпорядковується вищезазначеним режимам зростання та є гетероепітаксialним.

Проте, у 1996 р. при дослідженні росту срібла на поверхні підложжя GaAs(110) було запропоновано новий підхід, заснований на критичній товщині плівки [28]. Автори показали, що за товщин, що менші критичних, плівка є нерівною, а при збільшенні товщини росте гладко. Було застосовано [28] двокрокову методу, запропоновану раніше у роботі [29] для росту срібла на поверхні GaAs(110) при низьких температурах ( $\approx 135$  К) та подальшим відпалюванням за кімнатних температур. Виявлено, що коли система прогрівається до кімнатної температури, то спочатку нерівна плівка Ag, що складається з нанорозмірних 3D-кластерів, самоорганізується в атомарно гладку плівку. Більш того, такий перехід від кластерної організації поверхні до атомарно рівної спостерігається тільки тоді, коли загальна кількість шарів становить не менше шести моношарів (МШ) [28]. Фізична природа цього нового виду критичної товщини росту привела до моделю «електронного вирощування» [30]. У тонких плівках електрони квантуються вздовж напрямку нормалі до поверхні. Деякі з електро-

нів можуть розсіюватися на роздільчій межі плівка-підложжя. Отже, має місце залежна від товщини зміна електронної енергії, яка включає електростатичний потенціал внаслідок виникнення подвійного електричного шару з розсіяними електронами на межі розділу та осциляцій електронів вздовж напрямку нормалі до поверхні. Баланс між цими явищами визначає товщину, при якій повна електронна енергія має локальний мінімум [30]. Таким чином, плівка прагне до вирівнювання та набуває атомарно гладку морфологію.

#### **4. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ НАНЕСЕННЯ НА РІСТ МЕТАЛІЧНИХ ПОВЕРХОНЬ**

Осадження моношарових плівок, незалежно від методи їх одержання, являє собою процес фазового перетворення. Під час зіткнення з підложжям атом втрачає надлишкову теплову енергію та переходить в адсорбований стан. Якщо температура поверхні не є занадто низькою, а час релаксації надлишкової теплової енергії відносно великий, то адсорбовані атоми будуть мати достатньо велику рухливість на поверхні підложжя. Цей факт в значній мірі буде визначати подальший процес формування конденсату.

При термічному нанесенні у вакуумі атоми виходять з газової фази та залишаються на поверхні у вигляді адатомів, які мігрують на поверхні, поки не зникнуть у результаті повторного випаровування в газову фазу за рахунок достатньо високої температури підложжя, або можуть об'єднатися та сформувати кластер. Дані кластери, як правило, є нестабільними і розпадаються на окремі атоми. У процесі росту вони стають стабільнішими, тобто ймовірність їх росту вища за ймовірність розпаду. На початковій стадії зародкоутворення концентрація адатомів суттєво перевищує концентрацію острівців, в наслідок цього процес зародження нового острівця буде переважати над процесом приєднання адатома до вже існуючого. Протягом осадження концентрація острівців збільшується і стає порівняною з концентрацією адатомів та починається ріст проміжних покриттів. Далі концентрація адатомів досягне певного максимуму та почне зменшуватись, при цьому кількість острівців продовжує зростати вже з меншою швидкістю. Концентрація острівців збільшується допоки середня відстань між ними приблизно дорівнює довжині міграції адатомів до випаровування. Подальше нанесення приводить лише до збільшення розміру острівців, а їх концентрація досягає своєї максимальної величини. Надалі починається процес коалесценції та перколяції. Острівці починають з'єднуватись один з одним так, що починається ріст другого шару, внаслідок цього знову збільшується густина адатомів [25, 31]. Для дослідження морфо-

логії металічних наноструктур, зазвичай, використовують методи просвітлювальної та сканувальної електронної й зондової мікроскопії (атомно-силової мікроскопії, тунельної мікроскопії тощо) [15, 32].

Однією з особливостей процесу росту моношарових структур є огрубіння поверхні з часом. Автори в роботі [31] методом чисельного моделювання показали, що на ранніх стадіях росту виникає велика кількість острівців, тобто субшерсткість поверхні є великою. Сама субшерсткість (в подальшому — шерсткість) відноситься до наногеоμεтриї твердого тіла та визначає його найважливіші експлуатаційні властивості. Насамперед зносостійкість від тертя, міцність, герметичність з'єднань, хемічна стійкість і т.д. На більш пізніх стадіях висота острівців збільшується, проте зменшується їхня кількість. Далі починається насичення, тобто висота острівців суттєво не збільшується. Вплив параметрів нанесення на характер вирощування та структуру можливо встановити шляхом вивчення їх дій на процес зародкоутворення та росту. Наприклад, збільшення вмісту домішок, перенасичення, переохолодження та зменшення енергії роздільної межі приводить до збільшення швидкості гетерогенного зародкоутворення [33]. Тому в умовах низького вакууму за високої швидкості осадження та відносно низької температури формуються дрібнокристалічні або аморфні плівки. З іншого боку для епітаксіального росту необхідний високий вакуум, низька швидкість нанесення та висока температура підложжя. Останнє, в свою чергу, повинне бути монокристалічною та мати поверхню з низькими Міллеровими індексами, а невідповідність кристалічних ґратниць плівки й підложжя повинна бути відносно невеликою. Одним з основних критеріїв в прогнозуванні фізико-хемічних властивостей при напорошенні є відповідність чи невідповідність кристалічних ґратниць речовин, що осаджуються, та підложжя.

Вибір підложжя для епітаксіального вирощування обумовлено мінімумом енергії роздільної межі плівка-підложжя. В залежності від умов змочування, які визначаються поверхневою енергією сформованої роздільної межі, на підложжі виникають 3D-зародки, або однорідний двовимірний шар. При цьому для формування епітаксіальної плівки необхідно не зменшення швидкості зародкоутворення (ріст від одного до іншого зародку), а створення умов для формування орієнтованих зародків задля їх однакової орієнтації на підложжі. Відомий ряд факторів, що впливають на морфологію тонких плівок у процесі їх росту.

#### 4.1. Температура підложжя

За підвищення температури збільшується поверхнева рухливість



адатомів, в наслідок цього, збільшується ймовірність приєднання адатома до зародка, та зменшується поверхнева густина зародків на початковій стадії. Як результат, зменшення поверхневої густини зародків під впливом коалесценції в полікристалічних плівках збільшується середній розмір кристалів [34]. У зв'язку зі збільшенням рухливості адсорбованих атомів відбувається заповнення пустот, що виникають у процесі росту. Дані фактори приводять до пониження шерсткості поверхневих плівок [35, 36]. Відповідно до роботи [35] збільшення температури осадження тонких плівок Ag від 100 до 300 К спричинює значне зменшення шерсткості поверхні. Аналогічна ситуація в роботі [36], при збільшенні температури синтезу від 573 до 723 К густина острівців на поверхнях Al- та AlCu-плівок зменшувалась втричі та одночасно спостерігалось значне зменшення їх висоти. Подібна залежність температури осадження від шерсткості поверхні спостерігалась для напівпровідникових плівок. Вирощені при 600 К плівки Si мають гладкіший рельєф, аніж ті, що вирощені при 400 К [37]. Це пов'язано зі збільшенням розміру зерен з пониженням температури. Збільшення температури при гомоепітаксії GaAs також приводить до більш гладкої поверхні плівки [38].

Поширеним для одержання поверхневої фази Sb на поверхні Si(111) є нагрівання підложжя до температури 920 К та нанесення Sb зі швидкістю 1–5 МШ в секунду. В даному діапазоні температур на поверхні формується фаза Sb–Si(111) з покриттям Sb в один моношар, а також виникає новий період фази кремній–стибій  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Атоми Стибію будуть знаходитись в моношарі «на фазі», себто вони мають сильний зв'язок з підложжям, але саме при таких температурах вони легко десорбуються з поверхні. Атоми «у фазі», в той час будуть знаходитись на підложжі (поверхнева фаза кремній–стибій не буде руйнуватись) [18]. Така метода є дуже зручною для одержання подібних структур, оскільки немає необхідності контролювати час нанесення.

В ряді робіт [39–41] показано, що перехід від трьохвимірного острівкового росту до двовимірного пошарового відбувається при пониженні температури. Зокрема, в роботі [40] у рівноважних умовах перевищення деякої визначеної товщини приводить до формування острівців на поверхні плівки. Спосіб збільшення цієї критичної товщини (модель «електронного вирощування») реалізується за рахунок запобігання досягнення рівноваги в системі, шляхом зменшення перенесення маси по поверхні. Іншими словами, необхідно зменшити довжину дифузійного пробігу адсорбованого атома  $\lambda$ :

$$\lambda = \sqrt{2D\tau}, \quad (1)$$

де  $D = D_0 \exp(-E/kT)$  — коефіцієнт поверхневої дифузії,  $D_0$  —

стала,  $E$  — енергія активації дифузії,  $k$  — Больцманнова стала,  $T$  — температура,  $\tau$  — час перебування адатома на поверхні.

З формули (1) випливає, що одним із способів зменшення довжини дифузійного пробігу і відповідно зменшення шерсткості плівки є зниження температури підложжя. З цим узгоджуються дані роботи [42], згідно з якими зменшення температури підложжя в процесі нанесення плівок Pt приводить до зниження середнього розміру нерівностей на поверхні. Метода напорошення на холодне підложжя використовується в тому випадку, коли на поверхні монокристалу потрібно створити не тільки поверхневу фазу, а також сформувати деяку надлишкову кількість чужорідних атомів, наприклад, у вигляді острівців. Автори роботи [18] досліджували процеси поверхневої дифузії Au на монокристалічній поверхні Si(111), задля цього їм необхідно було забезпечити формування достатньо великої кількості рухливих атомів, які могли б дифундувати по поверхневій фазі кремній–золото. Тому автори наносили більшу, ніж потрібно, кількість золота для поверхневої фази. За відносно низьких температур підложжя атоми золота, що входили до складу поверхневої фази, залишалися нерухомими, а всі інші надлишкові атоми мали змогу дифундувати по поверхні.

#### 4.2. Швидкість осадження

Іншим фактором, який визначає морфологію поверхні є швидкість нанесення, що залежить від густини потоку падаючих атомів. За високої швидкості росту збільшується ймовірність формування структури поверхні з підвищеною шерсткістю. Згідно з [43] зменшення швидкості осадження плівок ZnTe приводить до значного згладжування поверхні. Тонкі плівки аморфного кремнію, які вирощені зі швидкістю 1,16 нм/с, також мають відносно велику шерсткість у порівнянні з такими ж структурами, вирощеними зі швидкістю 0,10 нм/с. Автори [37] пояснили це тим, що у зразків, які вирощені з великою швидкістю осадження, суттєво зменшилися розміри зерен, втім значно збільшилась їх густина. Швидкість осадження також впливає на шерсткість надпровідних покриттів. Авторами в [39] показано, що пошаровий ріст відбувається при швидкості нанесення у 0,01 нм/с та при низькому фоновому тиску кисню, збільшення швидкості нанесення й тиску приводить до збільшення шерсткості покриття. В свою чергу, збільшення швидкості росту плівки зменшує час перебування адатома на поверхні підложжя. Це дозволяє зменшити його довжину вільного пробігу  $i$ , як наслідок, не допустити формування трьохмірних острівців на поверхні плівки. В роботі [40] показано, що при збільшенні швидкості росту плівки на під-

ложжі GaAs від 0,46 МШ в секунду до 1,26 МШ/с, кількість шарів, які вирощені пошаровою методом зростає від 7 до 12 МШ.

#### 4.3. Структура підложжя

Якість поверхні посідає не останнє місце у процесі зародкоутворення, оскільки дефекти, що містяться на поверхні, можуть стати комірками для зародкоутворення. Якщо на поверхні присутня велика кількість дефектів, то в процесі росту одержується покриття з великими перепадами по висоті. Залежність морфології тонких плівок  $\text{SrTiO}_3$  від якості підложжя оксиду магнію було досліджено в роботі [44]. Якість покриття змінювали за допомогою термічного відпалювання. За температури  $T = 1073$  К поверхня підложжя ставала суттєво гладкішою, але відпал при  $T = 1373$  К знову збільшував шерсткість поверхні за рахунок утворення на підложжі терасових структур.

#### 4.4. Поверхнево-активні речовини (ПАР)

Дія ПАР полягає в реалізації двомірного пошарового росту в заміну тривимірного острівкового, що пояснюється зменшенням поверхневої енергії вирощуваного шару з подальшою зміною кінетики росту. Дифузія адатомів, осаджених на ПАР, зменшується. При проникненні адатома в нижні шари ПАР він відразу уловлюється підложжям і стає нерухомим за рахунок надлишкових зв'язків в ПАР, що унеможливує формування тривимірних острівців. Управління ростом на атомарному рівні можливо використовуючи ПАР в системі Si-Ge. В роботі [45] для регулювання росту Ge на підложжях Si(100) використовувався моношар As. У звичайних умовах при нанесенні германію на чисту поверхню кремнію, він буде рости пошарово протягом 3–4 МШ, а далі реалізується острівковий режим росту. Це відбувається в наслідок невідповідності кристалічних ґратниць та балансу енергій граничного шару. Моношар As пасивує поверхню підложжя та, лишаючись під час росту поверх атомів германію, сприяє пошаровому росту значно товстіших покриттів (до 15 МШ). Подібний ефект спостерігається в результаті пасивації поверхні підложжя моношаром Sb за епітаксіального росту германію на Si(111) [46]. Додавання атомів Sb дозволяє одержати пошарову методу росу протягом 40–50 МШ. Також використання стибію в ролі ПАР в епітаксіальному рості Ge на Si(100) дозволяє уникнути формування тривимірних кластерів і зробити поверхню гладкішою.

На основі розрахунків та моделювання [47, 48] методом Монте-

Карло встановлено, що важливою величиною, що впливає на спосіб вирощування, є енергія активації ( $E_a$ ) обміну між адатомами речовини, що наноситься, та атомами ПАР. Найбільш гладкі поверхні можна одержати при нижчих за  $0,1E_a$  температурах. В даному випадку ПАР пригнічує утворення острівців на терасах, дозволяючи адатомам швидко дифундувати до найближчої тераси, де вони закріпляються під атомами ПАР. Якщо температура є вищою за  $0,1E_a$ , то одержується негладка поверхня. Слід відмітити, що дане твердження справедливе лише у випадку реалізації повного покриття поверхні шаром ПАР.

#### 4.5. Внутрішні напруження

Одним з факторів, що впливає на формування нерівностей на поверхні, є внутрішні напруження, які формуються в системі плівка-підложжя [40]. Найбільш ефективною для зменшення деформації є шерстка плівка з можливістю часткової релаксації сталої ґратниці в площині поверхні до її об'ємного значення. Тому релаксація пружних внутрішніх напружень, як правило, приводить до одержання поверхні з більшою шерсткістю. Виникнення внутрішніх напружень у тонких плівках зумовлено, в першу чергу, тим, що матеріали плівки та підложжя різні й мають невідповідність кристалічних ґратниць. На поверхні підложжя існує потенціалний рельєф, який обумовлений перерозподілом атомів на/у вузлах ґратниці. Атомам речовини, яка наноситься енергетично вигідно осісти на потенціалних ямах, тим самим добудовуючи кристалічну ґратницю підложжя. При збільшенні кількості адатомів починають збільшуватись сили їх міжатомової взаємодії. Поява даної сили на роздільчій межі призводить до деформації нанесеного шару та підложжя в результаті невідповідності кристалічних ґратниць. В процесі епітаксіального росту Ge на кремнієвому підложжі, через невідповідність їхніх періодів ґратниць, виникають внутрішні напруги, які збільшуються з ростом товщини шару. Далі, після досягнення деякої критичної довжини ( $\approx 4$  МШ), ріст плівки Ge трансформується в острівковий [49]. В той час формування тривимірних острівців приводить до релаксації енергії пружних напруг, тому в рівноважних умовах острівковий ріст починається після досягнення визначеної товщини, тобто механізм релаксації являє собою деяке переміщення центрів росту вздовж поверхні підложжя в області, що мають найменшу вільну енергію (вершини терасних структур) [41].

Надзвичайно важливим фактором для виникнення внутрішніх напружень є невідповідність коефіцієнтів теплового розширення (КТР) підложжя та осаджуваної речовини. Товщина підложжя на порядки більша за товщину плівки. Внаслідок цього плівка в

процесі нагрівання чи охолодження повинна змінювати свої розміри задля відповідності розміру підложжя, який також змінюється за термічного навантаження. Якщо КТР речовини, що наноситься, буде більшим у порівнянні з підложжям, то плівка буде зазнавати стискальні напруження під час нагрівання та розтягувальні під час охолодження. Й навпаки, коли КТР підложжя більший за коефіцієнт розширення плівки, то при нагріванні спостерігаються розтягувальні напруження, а при охолодженні — стискальні. При охолодженні пластини Si після термічного окиснення [50] на її поверхні виникають істотні механічні напруження (стискальні в оксиді та розтягувальні на пластині) в силу різниці коефіцієнтів теплового розширення. В реальних умовах відбувається конкуренція між невідповідностями кристалічних ґратниць і КТР. В роботі [51] при осадженні молібдену на підложжя кремнію (площиною [100]) товщиною 3,20 нм спостерігалися стискальні напруження. Збільшення товщини приводило до поступового формування на поверхні розтягувальних напружень. Як зазначалося вище, швидкість осадження також впливає на формування моно- та багатошарових структур, в тому числі й на виникнення поверхневих напружень. Згідно роботи [52] збільшення часу нанесення тонких плівок Pt на окиснені Si-підложжя приводить до появи розтягувальних напружень. Істотні поверхневі напруження можуть виникати внаслідок того, що температура підложжя нижча за температуру речовини, що наноситься. Хемічні та структурні зміни також вносять вклад у формування механічних напружень [53].

Напруження можуть також виникати на межі двійникування, тобто у випадку коли дві сусідні площини, що розташовані на одному рівні, контактують одна з одною. Одним з можливих варіантів для зменшення напружень є поява дислокацій на поверхні осадженого покриття. Ключ до відповіді можна знайти в дослідженнях, виконаних Маєром і Рідером [54]. Вони досліджували плівки Ag висотою  $\approx 40$  МШ на підложжях Si(111)  $7 \times 7$ , які вирощувались двокроковим способом. При цьому спостерігалися часткові дислокації Шоклі. Даний результат підтверджує той факт, що в атомарних плівках Ag спостерігається ослаблення енергії напруження невідповідности при виникненні часткових дислокацій. У детальному СТМ-дослідженні [55] повідомлялося, що часткові дислокації з високою густиною з'являються безпосередньо після завершення формування атомарно плоскої плівки Ag. Густина дислокацій зменшується з товщиною Ag, тоді як згладжування плівки Ag поступово погіршується з утворенням моно- і багатошарових острівців. Спостережувану залежність густини дислокацій від товщини плівки можна пояснити формуванням багатошарових острівців, що ослаблює вплив сил пружности,

поява яких пов'язана з відмінностями в кристалічній структурі плівки та підложжя. Альтернативний спосіб ослаблення деформаційної енергії є формування дислокацій у двовимірних плівках. Формування тривимірних острівців з енергетичних міркувань є більш ймовірним через утворення дислокацій [56].

#### 4.6. Розмір і фрагментація нанокластерів

Властивості нанокластерів достатньо сильно залежать від їх розмірів, тому, як наслідок цього, характеристики матеріалів можна прогнозувати шляхом задавання та варіювання розмірів наночастинок. Для того, щоб знайти принципи проектування нових матеріалів на основі нанокластерів, принципово важливо дослідити властивості системи, що складаються з монодисперсних частинок. Одним з перспективних підходів є осадження попередньо вибраних нанокластерів з газової фази на тверді поверхні [57]. Проте в даного підходу є декілька недоліків, які заважають зберігати нанокластерам їх початковий розмір, а саме фрагментація нанокластерів при зіткненні з поверхнею [57, 58] та дифузійна агрегація (злипання) осаджених частинок на поверхні [59, 60]. Тому необхідно використовувати методи неруйнівного осадження та фіксації нанокластерів на твердих поверхнях. Потужним інструментом та універсальною методою [61, 62] для уникнення фрагментації є осадження нанокластерів на низькотемпературну плівку інертного газу, яка утворилася (конденсувалась) на поверхні підложжя шляхом охолодження її в атмосфері інертних газів: He, Ne, Ar, Kr, Xe. Себто при напусканні в камеру, наприклад, аргону, він буде конденсуватися на холодній поверхні зразка та утворювати на ній тонкий шар атомів газу. Доведено, що дану методу можна застосовувати до металоорганічних [63] і металевих нанокластерів [62]. У цій методі Ван-дер-Ваальсова матриця атомів шляхетного газу за низької температури ефективно поглинає енергію зіткнення, що приводить до неруйнівного осадження нанокластерів на поверхню.

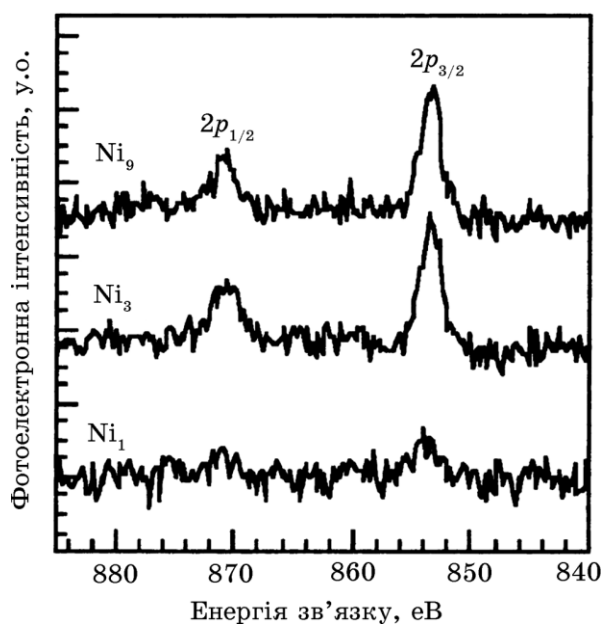
Видалення конденсованого газу після процесу напорошення, шляхом нагрівання підложжя, приводить до утворення чистого покриття нанокластерів [62]. Однак в цьому процесі холодні нанокластери можуть адсорбувати молекули залишкового газу, як то  $H_2O$ , навіть в умовах надвисокого вакууму. Для деяких спеціальних цілей, наприклад для хемічних досліджень нанокластерів [64–69], ці адсорбати стають складними перешкодами на шляху до вивчення даних наноструктур. Тому для таких досліджень фіксація нанокластерів за кімнатної температури була б більш сприятливою. Авторами у роботі [70] детально описано експериментальне, теоретичне та чисельне дослідження процесів втрати

енергії для кластерів йонів аміаку, які стикаються з поверхнею тонкої плівки алмазу. Згідно з дослідженням при енергії падаючого випромінювання менше 1 еВ процес дисипації енергії кластерів аміаку знаходиться в «режимі непружності» в тому сенсі, що велика частина початкової кінетичної енергії втрачається на внутрішнє збудження кластерів.

В ряді робіт [71–73] було показано, що при енергіях нанесення, які перевищують питому порогову енергію, нанокластери руйнують поверхневі зв'язки та проникають в поверхню або закріплюються на дефектах, які створюються самими кластерами [74]. У роботі [75] йдеться про дослідження та безпосереднє спостереження металевих нанокластерів ніклю на твердій поверхні монокристалу кремнію, напорошених з допомогою методи йонного розпорошення за кімнатної температури.

Для елементів нанокластерів та підложжя було обрано Ni та Si, оскільки їх межа розділу настільки хемічно активна, що приводить до утворення силіциду ніклю, тому передбачається, що нанокластери будуть щільно прикріплені до поверхні. Автори досліджували кластери з різною кількістю атомів  $Ni_1$ ,  $Ni_3$  та  $Ni_9$  (один, три та дев'ять атомів на кластер).  $Ni_1$ ,  $Ni_3$  і  $Ni_9$  наносили на поверхню Si(111)  $7 \times 7$  при дуже малих енергіях падіння, менше 0,3 еВ/кластер для уникнення фрагментації. Експериментальну установку для генерації й осадження нанокластерів детально описано в роботі [73]. Нанокластери Ni наносилися методом високоенергетичного йонного травлення. Кластери Ni зіштовхувалися з атомами He; при цьому зменшувався їх розподіл за швидкостями, надалі вони сепарувалися квадрупольним мас-спектрометром і знову охолоджувалися газом He та наносилися на охолоджене кремнійове підложжя, на якому була присутня тонка плівка конденсованого інертного газу. Двоступеневе охолодження має вирішальне значення для зменшення розкиду кінетичної енергії. Після кожного напорошення міряли інтенсивність фотоелектронів на основних рівнях  $Ni2p$  для оцінювання відносної кількості всіх атомів Ni на поверхні Si, а потім з використанням методи сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) відбувалося безпосереднє спостереження осаджених нанокластерів.

Результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії подано на рис. 2 [75], де XPS-спектри одержано після осадження  $Ni_1$  (нижній),  $Ni_3$  та  $Ni_9$  (верхній). Піки на 853 та 870 еВ вказано для основних рівнів Ni відповідно  $2p_{3/2}$  та  $2p_{1/2}$ . Оскільки інтенсивність фотоелектронів приблизно пропорційна числу всіх атомів Ni, які осіли на поверхні підложжя, результат однозначно показував, що ймовірність прилипання  $Ni_1$  значно менша, ніж у  $Ni_3$  або  $Ni_9$  при енергії осадження 0,3 еВ. Цікавим фактом було те, що мономери ( $Ni_1$ ) замість того, щоб прилипати до поверхні Si



**Рис. 2.** Рентгенівські фотоелектронні спектри для станів  $Ni\ 2p_{3/2}$  та  $2p_{1/2}$  для осаджених нанокластерів  $Ni_1$  (знизу),  $Ni_3$  та  $Ni_9$  (зверху) [75].<sup>2</sup>

(враховуючи, що  $Ni$  утворює силіцид, тобто він щільно зв'язується із  $Si$ ), відбиваються від поверхні (рис. 2).

Таким чином, ймовірність прилипання мономерів ( $Ni_1$ ) значно менше ймовірності прилипання кластерів  $Ni_3$  та  $Ni_9$ , що також відповідало спостереженням СТМ. Втім, нанесення  $Ni_1$  суттєво не руйнує поверхню підложжя. Якщо втрати енергії при зіткненні перевищують початкову кінетичну енергію, то частинки будуть захоплені в потенціальній ямі в околі поверхні зразка. В іншому випадку, оскільки частинки все ще зберігають енергію для виходу з потенціальної ями, вони можуть відбитися від поверхні з кінцевою кінетичною енергією. Тому цілком можливо, що невелику ймовірність прилипання мономерів обумовлено малою ефективністю дисипації енергії.

Для кластерів  $Ni_3$ , незважаючи на те, що при СТМ-дослідженнях спостерігалось ряд наноструктур, автори висунули припущення, що вони не є окремими кластерами  $Ni_3$ , а фрагментуються на істотно менші кластери, дифундують на поверхні й об'єднуються у характерні нанорозмірні структури.

Для  $Ni_9$  із СТМ-зображень було видно, що на поверхні присутні окремі металеві нанокластери, які відповідають  $Ni_9$ ; вони окремо фіксуються в тому місці, де вони впали при напорошенні, тобто не дифундують [75].



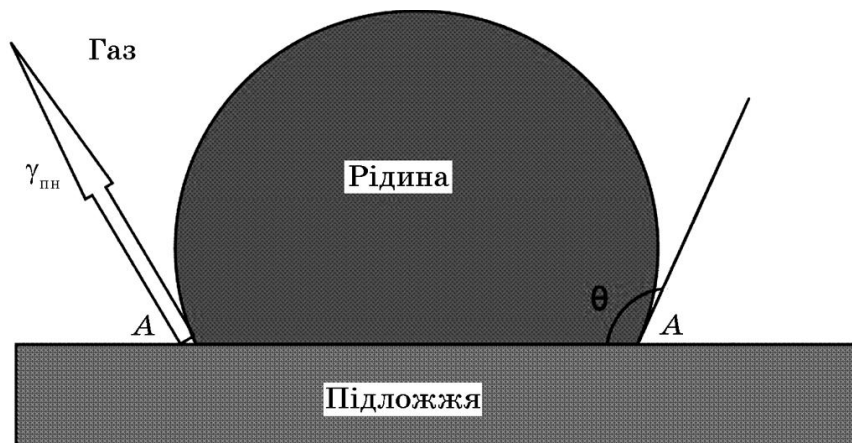
Отже, дані чинники займають невід’ємне місце в процесі росту моно- та багат шарових структур. Можна також виділити такі параметри як час нанесення, відстань від кювети до зразку, тиск в камері, температура розтопу в кюветі, варіювання яких уможливує одержання стійких наноструктур металів на монокристалічних поверхнях [76].

#### 4.7. Змочування та електронна спорідненість

Головною характеристикою гідрофільності (гідрофобності), тобто змочування на поверхнях твердих тіл, є крайовий кут  $\theta$ . В загальних випадках вважається, що поверхня твердого тіла являє собою абсолютно гладку поверхню [77]. Однак, поверхня реальних твердих тіл є неоднорідною за хемічним складом і не гладкою [78, 79]. Як наслідок виникає необхідність у визначенні характеристик змочування, що обумовлено широким використанням даного явища в різноманітних пристроях і технологічних процесах [80].

Крайовий кут (Юнга)  $\theta_Y$  визначається як кут між дотичною  $AB$ , проведеною до поверхні змочувальної рідини, та змоченою поверхнею твердого тіла  $AA$  (рис. 3 [81]).

Значення  $\theta_Y$  входить в усі модельні рівняння, що описують змочування рідин на реальних твердих поверхнях, тобто поверхні з певною шерсткістю та ступенем неоднорідності в системах рідина–тверде тіло. Крім того, міряючи  $\theta_Y$  та поверхневу енергію  $\sigma_{lv}$ , можна оцінити енергію адгезії  $W_a$ . Наприклад, для золота, срібла, міді та кремнію  $\sigma = 1400$  мДж/м<sup>2</sup> [82],  $\sigma = 1140$  мДж/м<sup>2</sup>



**Рис. 3.** Визначення рівноважного крайового кута  $\theta_Y$ , для пласкої, гладкої та хемічно однорідної твердої поверхні.<sup>3</sup>

[77],  $\sigma = 1720$  мДж/м<sup>2</sup> [77] та  $\sigma = 2000$  мДж/м<sup>2</sup> [83] відповідно.  $W_a$  характеризує термодинамічну стійкість меж розділу між різнорідними матеріалами та широко використовується на практиці для прогнозування їх потенційних зв'язувальних властивостей. Протягом останніх десятиліть було зроблено значні поліпшення у мірянні контактних кутів високотемпературних систем [84].

Внутрішній контактний кут  $\theta_Y$  в системі тверде тіло–рідина можна визначити за допомогою класичних рівнянь Юнга (2а) та Юнга–Дюпре (2б) [85]:

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}, \quad (2a)$$

$$\cos \theta_Y = \frac{W_a}{\sigma_{lv}} - 1; \quad (2б)$$

тут величини  $\sigma_{sv}$  та  $\sigma_{lv}$  визначають відповідно поверхневу енергію твердого тіла та рідини,  $\sigma_{sl}$  — поверхнева енергія межі між твердим тілом і рідиною,  $W_a$  — енергія адгезії системи, яка визначається як енергія, необхідна для розподілу твердого тіла й рідини, яка має спільну межу одиничної площі, створюючи дві вільні поверхні: тверде тіло–газ і рідина–газ. Тож,  $W_a$  пов'язано з поверхневими енергіями системи виразом  $W_a = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl}$ .

Граничний контур (периметер основи рідини) називається лінією трифазного контакту (ЛТК). Цей термін підкреслює, що в змочуванні беруть участь три фази: (1) тверде тіло, (2) змочувальна рідина, а також (3) фаза, яка перебувала в контакті з твердою поверхнею до нанесення рідини [86].

Згідно з рівнянням (2б) контактний кут  $\theta_Y$  в системі рідина–тверде тіло є результатом взаємодії двох типів конкуруючих сил [87]. (1) Притягання молекул рідини до найближчих молекулам тієї ж рідини на поверхні краплини (сили когезії). У розрахунку на одиницю довжини ЛТК це сила поверхневого натягу рідини  $\gamma_{\text{пл}}$  (мН/м). (2) Притягання тих же молекул ЛТК до найближчих молекул на поверхні тверде тіло–газ, ця (адгезійна) сила спрямована вздовж поверхні твердого тіла в зовнішню сторону від ЛТК.

Звичайні рідкі метали є рідинами з високою поверхневою енергією. Їхня поверхнева енергія  $\sigma_{lv}$  знаходиться поміж 0,5 Дж/м<sup>2</sup> (для металів з низькою температурою топлення, таких як Pb і Sn) та 2,0 Дж/м<sup>2</sup> (за високих температур топлення для металів, таких як Fe та Mo) [88]. Ці значення, які відображають високу когезію металів через їх металічний зв'язок, на один–два порядки більші поверхневих енергій рідин за кімнатних температур, в яких зв'язок досягається слабкою міжмолекулярною взаємодією (фізичною взаємодією). Тоді, відповідно до рівняння (2б), хороше змочування (кут контакту в кілька або десятків градусів) рідкого

ТАБЛИЦЯ 1. Змочування силіцію рідкими металами.<sup>4</sup>

Елементи	$\theta^\circ$	Зразки
Au	$\gg 90^\circ$	Au/Si (111); $\theta = 137^\circ$ [82]
Ag	$\ll 90^\circ$	Ag/Si (111); $33^\circ \ll \theta \ll 65^\circ$ [89]
Cu	$\ll 90^\circ$	Cu/Si (111); $\theta = 45^\circ$ [90]

металу на твердому підложжі може спостерігатися, якщо енергія адгезії близька до енергії когезії рідини  $2\sigma_{lv}$ . Це можливо тільки в разі сильного зв'язку між поверхнями, тобто їхньої хемічної природи. Ця умова виконується для рідких металів на твердих металах незалежно від змішуваності між рідиною та твердим тілом, оскільки в цьому типі системи міжфазний зв'язок є металічним.

Деякі рідкі метали також можуть змочувати напівпровідники (Si, Ge або SiC), у яких, не дивлячись на наявність переважно ковалентного типу зв'язку в об'ємі, поблизу поверхні переважає металевий тип зв'язку. Наприклад, гарне змочування спостерігається для рідкого Ag на твердому Si, незважаючи на відсутність будь-якої змішуваності в цій системі (табл. 1). Нарешті, рідкі метали також добре змочують кераміку, таку як карбіди, нітриди або бориди перехідних металів, оскільки значна частина когезії цих матеріалів забезпечується металічними зв'язками. Тверді тіла, які не змочуються хемічно інертними рідкими металами, представлені різними формами вуглецю, йонно-ковалентними оксидами та переважно ковалентною керамікою з великою шириною забороненої зони, наприклад, такі як нітрид бору BN. У цих незмочуваних системах адгезія забезпечується слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією.

Рівняння (2) дають «контактний кут Юнга»  $\theta_Y$  рідини на ідеально гладкій та хемічно однорідній твердій поверхні. Втім у більшості випадків хемічні неоднорідності (наприклад, оксидні сполуки на металічних поверхнях) та шерсткість реальних твердих поверхонь приводять до відхилень спостережуваних крайових кутів, які можуть сягати декількох чи десятків градусів [84].

Шерсткість твердої поверхні впливає на змочування за допомогою двох різних ефектів: по-перше, збільшенням фактичної площі поверхні, по-друге, закріпленням дефектів на лінії трифазного контакту.

Задля опису першого ефекту можна користатися рівнянням Венцеля [91]:

$$\cos \theta_w = s_r \cos \theta_Y, \quad (3)$$

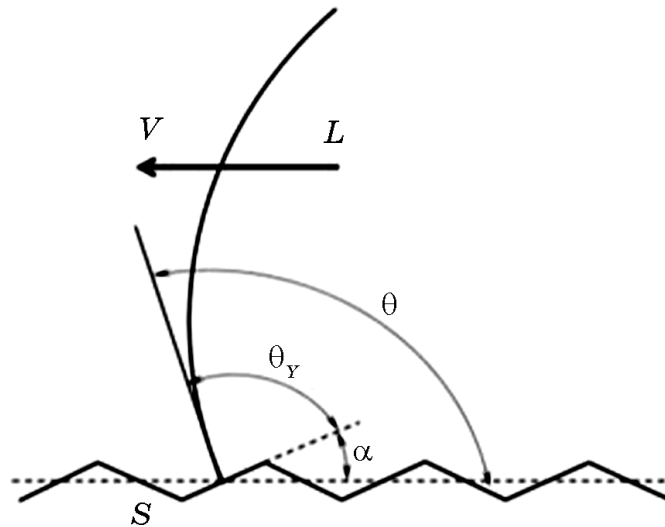


Рис. 4. Фіксація лінії трифазного контакту при змочуванні на шерсткій поверхні.<sup>5</sup>

де  $s_r$  це відношення фактичної площі до пласкої площі ( $s_r > 1$ ). Згідно з цим рівнянням, якщо  $\theta_\gamma < 90^\circ$ , то крайовий Венцелів кут  $\theta_w$  буде нижчим за  $\theta_\gamma$ , і для  $s_r > 1/\cos\theta_\gamma$  буде спостерігатися ідеальне змочування.

Другий ефект пов'язано з тим, що дефекти можуть зв'язувати лінію трифазного контакту в положеннях, далеких від стійкої рівноваги, тобто при кутах контакту, які помітно відрізняються від  $\theta_\gamma$ .

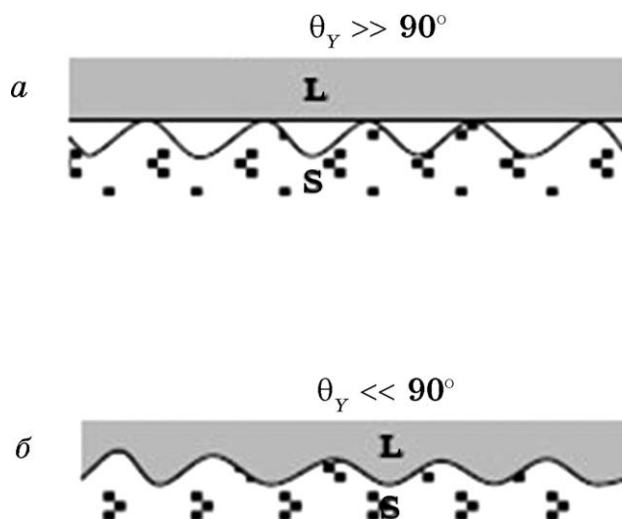
Цей ефект схематично зображено на рис. 4, де  $\theta$  — макроскопічний (або спостережуваний) крайовий кут контакту,  $\alpha$  — нахил дефекту, а  $\theta_\gamma$  — мікроскопічний крайовий кут.

Ця конфігурація відповідає метастабільному стану рівноваги (локальному мінімуму повної енергії системи), де

$$\theta = \theta_\gamma + \alpha. \quad (4)$$

Коли  $\theta_\gamma \gg 90^\circ$ , то змочування твердих тіл з високою шерсткістю приводить до часткового контакту поверхні з рідким металом та, як наслідок, низької змочуваності (рис. 5, а). У цьому випадку навіть незначне напруження, що виникає при охолодженні, спричинює від'єднання затверділого металу від підложжя шляхом чисто адгезійного розриву.

У системах з хорошим змочуванням,  $\theta_\gamma \ll 90^\circ$ , і при близьких до  $90^\circ$  значеннях  $\theta_\gamma$  тісний контакт буде існувати в кожній точці підложжя (рис. 5, б).



**Рис. 5.** Мікроскопічна конфігурація на межах розділу тверде тіло–рідина при  $\theta_Y \gg 90^\circ$  (а), коли у мікроскопічному масштабі рідина контактує з шерсткою поверхнею твердого тіла тільки в деяких точках, а під час охолодження затверділа рідина відділяється самовільно від твердої речовини, і для значень  $\theta_Y \ll 90^\circ$  (б) [92].<sup>6</sup>

Рівноважний крайовий кут на гетерогенній поверхні визначають рівнянням Кессі [91]:

$$\cos\theta_c = f_a \cos\theta_a + f_\beta \cos\theta_\beta, \quad (5)$$

де  $f_a$  — частка площі поверхні матриці, а  $f_\beta$  — частка площі поверхні частинок. Це рівняння також може бути застосоване для пористого підложжя, якщо прийняти  $\theta_\beta = 180^\circ$ .

Характеристика змочування поверхонь рідкими металами та загальна картина росту металічних наноструктур буде також залежати від електронної спорідненості підложжя та речовини, що наноситься. Наприклад, для Au та Si(111) електронна спорідненість складає 2,309 eV і 1,385 eV [93] відповідно, що може вказувати на низьку змочування золота на поверхні монокристалу кремнію; це також підтверджується авторами в роботі [82]. Значення електронної спорідненості для Силіцію, Ауруму, Аргентуму та Купруму подано в табл. 2.

Порівнюючи дані табл. 1 і 2, можна підтвердити той факт, що для даних типів матеріалів, чим ближче значення електронної спорідненості підложжя до електронної спорідненості речовини, яка наноситься, тим ліпше буде значення змочування для даних структур.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Електронна спорідненість для Силіцію, Ауруму, Аргентуму та Купруму [93].<sup>7</sup>

Елемент	Si	Au	Ag	Cu
Спорідненість до електрона, eV	1,385	2,309	1,304	1,235

## 5. ВПЛИВ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ НА ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ НАНОСТРУКТУР

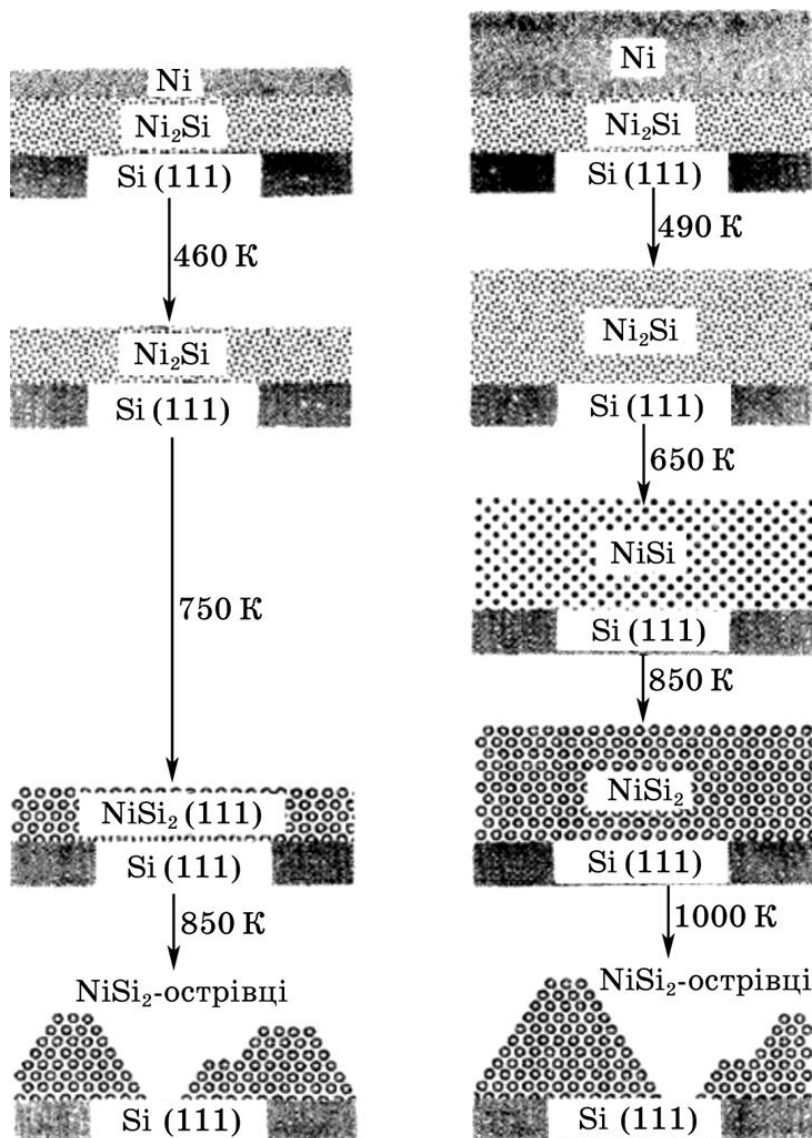
На даний час розвиток сучасних технологій висуває жорсткі вимоги до комплексу характеристик тонкоплівкових структур, а саме, стабільність їх складу та структури за довготривалого зберігання та в процесі експлуатації. У більшості випадків тонкі плівки являють собою сильно нерівноважні системи, тобто термодинамічний Гіббсів потенціал таких систем близький до нуля. Тому в таких системах з часом відбуваються процеси масоперенесення, які змінюють структуру та фізичні властивості осаджуваної речовини. Для формування поверхневої фази необхідно мати деяку концентрацію чужорідних атомів, тобто цих атомів має вистачити для утворення атомів «у фазі» й термодинамічну рівновагу.

Відомо, що на чистій поверхні кремнію в надвисокому вакуумі після відповідного температурного оброблення, виникає кремнійова поверхнева фаза Si(111) 7×7 [94]. При нанесенні моношару Al на поверхню чистої поверхневої фази кремнію за кімнатної температури поверхнева фаза Si–Al не утвориться, хоча формування Si–Al-фази було б енергетично вигіднішим аніж лишати структуру Si(111) 7×7. Такий процес пов'язаний з тим, що перед утворенням нової поверхневої фази потрібно зруйнувати стару, яка має деяку термодинамічну стійкість. Звичайно, вся система буде прагнути до термодинамічної рівноваги шляхом формування фази Si–Al. В реальних умовах для швидкого формування поверхневої фази зразок необхідно нагріти [18].

Таким чином, важливу роль в дослідженні морфології монобагатошарових структур відіграє термічне відпалювання. Температурні навантаження відносять до зовнішніх факторів впливу для формування тонкоплівкових структур та напружень на їхній поверхні, адже в загальних випадках відпал відбувається після закінчення процесу осадження тонких плівок. При зміні температури в гетеросистемах виникають значні внутрішні напруження, пов'язані в основному з незбігом КТР плівки та підложжя. Отже, поверхня тонких плівок може сильно трансформуватися, за рахунок релаксації внутрішніх напружень.

Автори роботи [42] досліджували вплив термічного відпалювання на формування морфології поверхні тонких платинових плівок, одержаних при 550 К за допомогою методи йонно-плазмового напорошення. Відпал в атмосфері кисню за температури  $\approx 873$  К приводив до збільшення розміру кристалів та, як наслідок, нерівностей з 10 нм до 200 нм. Значення шерсткості монотонно спадало зі зменшенням товщини осаджуваної речовини. Зменшення впливу термічного відпалу можливо забезпечити за рахунок підвищення температури синтези даних структур. Для платинових плівок, що одержані за температури 800 К, термічне відпалювання, в діапазоні досліджуваних температур, відносно слабо впливало на зміну морфології поверхні на відміну від таких самих плівок одержаних при 550 К [42]. Аналогічне дослідження було проведено у випадку нанесення Al на Si-підложжя за кімнатних температур з використанням метод магнетронного та електронно-променевого напорошення [28]. Зазначені структури відпалювали до 700 К і в результаті на поверхні спостерігалися істотні напруження стискання, а при подальшому охолодженні одержували напруження розтягання. Релаксація напружень стискання приводила до формування виступів на поверхні при досягненні деякої критичної температури. Для різних метод одержання металічних поверхонь вона варіювалася від 400 К (у випадку електронно-променевого нанесення) до 500 К (при магнетронному нанесенні). При збільшенні товщини тонких плівок одночасно зростало значення критичної температури. Введення домішок у тонкі металеві покриття уможлиблює зменшити розмір кристалів, а під час термічного відпалу домішки можуть відкласти процес рекристалізації та тим самим стабілізувати структуру й морфологію тонких плівок [45].

В роботі [95] було теоретично описано вплив термічного відпалювання на наноструктуровані поверхні ніклю та його подальшу трансформацію, нанесеного на кремній (площиною [111]) за допомогою методи електронно-променевого напорошення. В першому випадку (рис. 6, ліворуч [95]) плівку ніклю товщиною  $\approx 15$  МШ відпалювали за температури 460 К з утворенням проміжної фази збагаченого металом силіциду  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Нагрівання до деякої критичної температури (850 К) приводило до утворення полікристалічної поверхні дисиліциду ніклю  $\text{NiSi}_2$ . При перевищенні критичної температури відбувається трансформація плівки дисиліциду в острівкові структури. В другому випадку (рис. 6, праворуч [95]) розглядалися відносно товсті плівки ніклю ( $\approx 150$  МШ), в якому значення критичної температури підвищувалось до 1000 К, за якої також відбувалося формування острівкових наночастинок. Термічне відпалювання для товстіших плівок приводило до утворення додаткової фази силіциду ніклю при 650 К.



**Рис. 6.** Схематичний модель формування силіциду на поверхні кремнію за кімнатних (а) і зазначених (б-д) температур, де ліворуч — тонка плівка (близько п'ятнадцяти моношарів Ni), а праворуч — відносно товста плівка (близько ста п'ятдесяти моношарів Ni).<sup>8</sup>

Також достатньо цікавою методою одержання поверхневих наноструктур є дифузійне прискорення. Його використовують для одержання на поверхні декількох поверхневих фаз з різною концентрацією чужорідних атомів. Ця метода полягає в тому, щоб



на поверхню підложжя нанести смугу чужорідних атомів товщиною в декілька шарів атомів з подальшим відпалюванням. Як результат, атоми чужорідної речовини будуть дифундувати по поверхні у чисті ділянки підложжя і там, де їхня концентрація сягає деякої критичної величини, необхідної для формування тої чи іншої поверхневої фази [18].

Отже, контроль параметрів температурного відпалювання перед і після нанесення уможливорює одержання структури із заданими характеристиками.

## 6. ВИСНОВКИ

Дослідження морфології поверхонь тонких плівок, до недавнього часу лишалося в значній мірі описовим внаслідок обмежених можливостей інструментів, які використовуються. Поява нових технологій одержання зображень за допомогою сканувальної тунельної та атомно-силової мікроскопії стимулювала велику кількість досліджень у даній області.

Проведена аналіза літературних даних показує, що основною причиною деградації тонкоплівкових багат шарових структур є високий рівень внутрішніх напружень, що розвиваються в тонких металевих плівках в процесі їх нанесення. Виникнення внутрішніх напружень в процесі синтезу плівок обумовлено відмінностями постійних ґратниць та коефіцієнтів термічного розширення плівки та підложжя, не рівноважними умовами осадження плівок, а також хемічними і структурними змінами в процесі росту. Показано, що вплив таких параметрів як температура й структура підложжя, швидкість осадження, внутрішні напруження, фрагментація нанокластерів і характеристика змочування надзвичайно впливають на формування і подальший ріст металічних поверхонь на монокристалах. Також можна відзначити такі параметри як час осадження, відстань від кювети до зразку, тиск у камері, температура розтопу в кюветі, варіювання якими дає можливість одержувати стійкі наноструктури металів на монокристалічних поверхнях.

Значний інтерес викликає бінарна система метал-напівпровідник. Такі системи можуть застосовуватися в оптоелектронних світловипромінювальних пристроях, інфрачервоних детекторах і пристроях перетворення сонячної енергії, а можливість інжекції спин-поляризованих електронів у напівпровідниковий шар відкриває нові перспективи для пристроїв спінтроніки. Таким чином, дослідження процесів формування металевих наноструктур, що нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників є актуальним не лише з фундаментальної точки зору, оскільки дозволяють одержати інформацію про принципи органі-

зації металевих наноструктур, зокрема, металевих однокомпонентних, а також з практичного боку.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. H. Han, H. N. Hwang, H. G. Jee, B. Kim, S. Chung, Y. D. Kim, and C. C. Hwang, *Surf. Sci.*, **604**, No. 9: 853 (2010).
2. N. V. Denisov, E. N. Chukurova, Yu. V. Luniakov, O. A. Utas, S. G. Azatyan, A. A. Yakovlev, A. V. Zotov, and A. A. Saranina, *Surf. Sci.*, **623**: 17 (2014).
3. M. Wolz, Y. L. Huang, M. Seibt, and S. C. Erwin, *Surf. Sci.*, **624**: 15 (2014).
4. C. Zhang, G. Chen, K. Wang, H. Yang, T. Su, C. T. Chan, M. T. Loy, and X. Xiao, *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 176104 (2005).
5. Y. Wu, Y. Zhou, C. Zhou, H. Zhan, and J. Kang, *J. Chem. Phys.*, **133**: 124706 (2010).
6. I. Jarrige, R. Delaunay, and P. Jonnard, *Solid State Commun.*, **136**, No. 1: 11 (2005).
7. F. Chiaravalloti, D. Riedel, and G. Dujardin, *Phys. Rev. B*, **79**: 245431 (2009).
8. L. Zhang, Y. Jeon, H. Shim, and G. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **30**, No. 3: 10.1116 (2012).
9. G. Yang, Y. Zhou, H. Long, Y. Li, and Y. Yang, *Thin Solid Films*, **515**, No. 20: 7926 (2007).
10. M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, *Biotechnology Advances*, **27**, No. 1: 76 (2009).
11. R. M. Tilaki, A. Irajizad, and S. M. Mahdavi, *Appl. Phys. A*, **84**, No. 1: 215 (2006).
12. G. Yang, D. Guan, W. Wang, W. Wu, and Z. Chen, *Opt. Mater.*, **25**, No. 4: 439 (2004).
13. H. J. Lee, S. Y. Yeo, and S. H. Jeong, *J. Mat. Sci.*, **38**, No. 10: 2199 (2003).
14. V. L. Karbivskyy, V. V. Vishniak, and V. H. Kasiyanenko, *Adv. Microscopy Research*, **6**: 278 (2001).
15. I. Dezsi, C. Fetzer, I. Szucs, J. Dekoster, A. Vantomme, and M. Caymax, *Surf. Sci.*, **599**, No. 1: 122 (2005).
16. M. Naito, M. Ishimaru, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, *J. Appl. Phys.*, **104**, No. 7: 073524 (2008).
17. K. Konuma, J. Vrijmoeth, P. M. Zagwijn, J. W. M. Frenken, E. Vlieg, and J. F. van der Veen, *J. Appl. Phys.*, **73**, No. 3: 1104 (1993).
18. V. G. Lifshits, *Sorosovskiy Obrazovatel'nyy Zhurnal*, **2**: 107 (1997) (in Russian).
19. Y. Zhuo, W. Sun, L. Dong, and Y. Chu, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, No. 24: 10395 (2011).
20. L. Zhao, K. Ding, X. Ji, J. Li, H. Wang, and W. Yang, *Colloids Surf. A*, **386**, No. 1: 172 (2011).
21. Y. J. Lu, J. Kim, H. Y. Chen, C. Wu, N. Dabidian, C. E. Sanders, C. Y. Wang, M. Y. Lu, B. H. Li, X. Qiu, W. H. Chang, L. J. Chen, G. Shvets, C. K. Shih, and S. Gwo, *Science*, **337**, No. 6093: 450 (2012).
22. H. Liu, Y. F. Zhang, D. Y. Wang, M. H. Pan, J. F. Jia, and Q. K. Xue, *Surf. Sci.*, **571**, No. 1: 5 (2004).

23. C. R. Henry, *Surf. Sci.*, **31**, No. 7: 231 (1998).
24. C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.*, **27**, No. 1: 1 (1997).
25. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katajama, *Vvedenie v Fiziku Poverkhnosti* [Introduction to Surface Physics] (Moscow: Nauka: 2006) (in Russian).
26. J. G. Amar, F. Fereydoon, and L. Pui-Man, *Phys. Rev. B*, **50**: 8781 (1994).
27. E. Bauer, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **110**: 372 (1958).
28. A. R. Smith, K. J. Chao, Q. Niu, and C. K. Shih, *Science*, **273**, No. 5272: 226 (1996).
29. D. A. Evans, M. Alonso, R. Cimino, and K. Horn, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, No. 22: 3483 (1993).
30. Z. Y. Zhang, Q. Niu, and C. K. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 5381 (1998).
31. A. V. Panin, A. P. Shugurov, and L. N. Puchkareva, *Fizicheskaya Mezomekhanika*, **3**, No. 3: 53 (2000) (in Russian).
32. V. Karbivskyy, L. Karbivska, and V. Artemyuk, *Nanoscale Research Letters*, **11**, No. 69: 1 (2016).
33. A. A. Chernyj, S. V. Mashhenko, and V. V. Goncharov, *Problemy Mashinostroeniya*, **17**, No. 4: 59 (2014) (in Russian).
34. E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, S. I. Ol'khovskaya, and M. S. Dresselhaus, *Termoelektrichestvo*, **14**, No. 4: 25 (2012).
35. C. Douketis, Z. Wang, T. L. Haslett, and M. Moskovits, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 16: 11022 (1995).
36. C. H. Chen and H. E. Huang, *Mater. Trans.*, **46**, No. 6: 1413 (2005).
37. J. Ebothe, P. Roca i Cabarrocas, G. Godet, and B. Equer, *Mater. Sci. Eng. B*, **42**, No. 1: 105 (1996).
38. J. Wu and P. Jin, *Front. Phys.*, **10**: 108101 (2015).
39. R. Siddheswaran, R. Medlin, P. Belsk, V. Vavrunkov, J. Ocensek, B. Davidb, and P. Sutta, *RSC Adv.*, **4**: 23405 (2014).
40. W. C. Hsu and K. H. Su, *Res. Exp.*, **1**, No. 10: 9 (2007).
41. Yu. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov, and S. I. Chikichev, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **171**, No. 7: 689 (2001) (in Russian); idem, *Phys. Usp.*, **44**: 655 (2001).
42. H. Galinski, T. Ryll, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, and L. J. Gauckler, *Phys. Rev. B*, **82**: 235415 (2010).
43. M. Bouroushian, T. Kosanovic, D. Karoussos, and N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, **54**, No. 9: 2522 (2009).
44. H. N. Lee, A. Visinoiu, S. Senz, C. Harnagea, A. Pignolet, D. Hesse, and U. Gosele, *J. Appl. Phys.*, **88**, No. 11: 6658 (2000).
45. M. Copel, M. C. Reuter, M. H. Hoegen, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. B*, **42**, No. 18: 11682 (1990).
46. M. H. Hoegen, F. K. Legoues, M. Copel, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, No. 9: 1130 (1991).
47. E. Kaxiras, *Mater. Sci. Eng. B*, **30**, Nos. 2–3: 175 (1995).
48. A. A. Gokhale, T. F. Kuech, and M. Mavrikakis, *J. Cryst. Growth*, **285**, Nos. 1–2: 146 (2005).
49. D. J. Eaglesham and R. Hull, *Mater. Sci. Eng. B*, **30**, Nos. 2–3: 197 (1995).
50. B. C. Vavilov, V. F. Kiselev, and B. N. Mukashev, *Defekty v Kremnii i na Ego Poverkhnosti* [Defects in Silicon and on Its Surface] (Moscow: Nauka: 1990) (in Russian).
51. D. P. Adams, L. J. Parfitt, J. C. Biello, S. M. Yalisove, and Z. U. Rek, *Thin*

- Solid Films*, **266**, No. 1: 52 (1995).
52. V. Branger, V. Pelosin, K. F. Badawi, and Ph. Goudeau, *Solid Films*, **275**, No. 1: 22 (1996).
  53. P. A. Flirm, *MRS Bulletin*, **20**, No. 11: 70 (1995).
  54. G. Meyer, J. Repp, S. Zophel, K. Braun, S. W. Hla, S. Folsch, L. Bartels, F. Moresco, and K. H. Rieder, *Single Mol.*, **1**, No. 1: 79 (2000).
  55. M. Miyazaki and H. Hirayama, *Surf. Sci.*, **602**, No. 1: 276 (2008).
  56. B. Voigtlander, *Surf. Sci. Rept.*, **43**, No. 5: 127 (2001).
  57. C.L. Cleveland and U. Landman, *Science*, **257**, No. 5068: 355 (1992).
  58. G. Vandoni, C. Felix, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Chem. Phys. Lett.*, **229**, No. 1: 51 (1994).
  59. C. Brechignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Mory, C. Colliex, and B. Yoon, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 4: R2084 (1998).
  60. P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, No. 5: 1695 (1999).
  61. H. P. Cheng and U. Landman, *Science*, **260**, No. 5112: 1304 (1993).
  62. K. Bromann, C. Felix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern, *Science*, **274**: 956 (1996).
  63. K. Judai, K. Sera, S. Amatsutsumi, K. Yagi, T. Yasuike, S. Yabushita, A. Nakajima, and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.*, **334**, No. 4: 277 (2001).
  64. P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Moisar, B. Pischel, and L. Woste, *Phys. Rev. Lett.*, **55**: 3002 (1985).
  65. M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, *Science*, **281**, No. 5383: 1647 (1998).
  66. U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, and W. D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, No. 13: 3214 (1999).
  67. S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W. D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, and N. Rosch, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, No. 14: 3453 (2000).
  68. U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, and W. D. Schneider, *Chem. Phys.*, **262**, No. 1: 189 (2000).
  69. S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, and W. D. Schneider, *J. Catal.*, **198**, No. 1: 122 (2001).
  70. W. Christen, U. Even, T. Raz, and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.*, **108**: 10262 (1998).
  71. W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, and J. Murakami, *Chem. Phys. Lett.*, **311**, No. 5: 341 (1999).
  72. S. J. Carroll, P. D. Nellist, R. E. Palmer, S. Hobday, and R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 2654 (2000).
  73. W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura, and J. Murakami, *J. Chem. Phys.*, **113**: 3808 (2000).
  74. S. J. Carroll, S. Pratontep, M. Streun, R. E. Palmer, *Chem. Phys.*, **113**: 7723 (2000).
  75. W. Yamaguchi, H. Ohashi, and J. Murakami, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, No. 1: 1 (2002).
  76. P. Kocan, I. Ostadal, and P. Sobotik, *Surf. Sci.*, **600**, No. 18: 3928 (2006).
  77. A. Adamson, *Fizicheskaya Khimiya Poverkhnostey* [Physical Chemistry of Surfaces] (Moscow: Mir: 1979) (Russian translation).
  78. P. A. Vityaz', V. K. Sheleg, and V. M. Kaptsevich, *Zavodskaya Laboratoriya*, **4**: 53 (1985) (in Russian).
  79. P. A. Vityaz', V. K. Sheleg, and V. M. Kaptsevich, *Poroshkovaya*

- Metallurgiya*, **4**: 52 (1986) (in Russian).
80. A. D. Zimon, *Adgeziya Zhidkosti i Smachivanie* [Fluid Adhesion and Wetting] (Moscow: Khimiya: 1974) (Russian translation).
  81. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **65**, No. 5: 519 (1960).
  82. B. Ressel, K. C. Prince, S. Heun, and Y. Homma, *J. Appl. Phys.*, **93**: 3886 (2003).
  83. A. A. Stekolnikov, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, **65**: 115318 (2002).
  84. N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, and K. Nogi, *J. Mater. Sci.*, **40**: 2271 (2005).
  85. B. Ressel, K. C. Prince, and S. Heun, *J. Appl. Phys.*, **93**: 3886 (2003).
  86. J. Lyklema, S. Rovillard, and J. D. Coninck, *Langmuir*, **14**, No. 14: 5659 (1998).
  87. B. D. Summ, *Sorosovskiy Obrazovatel'nyy Zhurnal*, **7**: 98 (1999) (in Russian).
  88. N. Eustathopoulos, M. G. Drevet, and B. Nicholas, *Wettability at High Temperatures* (Oxford: Pergamon: 1999), vol. 3, p. 419.
  89. C. Rado, S. Kalogeropoulou, and N. Eustathopoulos, *Mater. Sci. Eng. A*, **276**, No. 1: 195 (2000).
  90. P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych, and N. Eustathopoulos, *J. Mater. Sci.*, **43**, No. 16: 5669 (2008).
  91. A. Marmur, *Langmuir*, **19**, No. 20: 8343 (2003).
  92. C. Ishino and K. Okumura, *Eur. Phys. J. E*, **25**, No. 4: 415 (2008).
  93. T. Andersen, H. K. Haugen, and H. Hotop, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**: 1511 (1999).
  94. V. G. Lifshits, *Sorosovskiy Obrazovatel'nyy Zhurnal*, **1**: 99 (1995) (in Russian).
  95. R. Schad, F. Jentzsch, and M. Henzler, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**: 1177 (1992).

---

\*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Mechanisms of thin-films' formation: *a*—Frank–Van der Merwe mode (layer growth), *b*—Stranski–Krastanov mode; *c*—Volmer–Weber mode (island growth).

<sup>2</sup> Fig. 2. X-ray photoelectron spectra of Ni2*p*<sub>3/2</sub> and Ni2*p*<sub>1/2</sub> states of deposited nano-clusters of Ni<sub>1</sub> (below), Ni<sub>3</sub> and Ni<sub>9</sub> (top).

<sup>3</sup> Fig. 3. Determination of an equilibrium edge angle  $\theta_Y$  for the flat, smooth, and chemically homogeneous solid surface.

<sup>4</sup> TABLE 1. Wetting of silicon by liquid metals.

<sup>5</sup> Fig. 4. Fixing of the line of three-phase contact during wetting at rough surface.

<sup>6</sup> Fig. 5. Microscopic configuration at the solid–liquid boundaries for  $\theta_Y \gg 90^\circ$  (*a*), when, on a microscopic scale, liquid contacts with solid rough surface at some points only, and solidified liquid separates from the solid arbitrary during cooling, and for values of  $\theta_Y \ll 90^\circ$  (*b*).

<sup>7</sup> TABLE 2. Electronic affinity for silicon, gold, silver and copper.

<sup>8</sup> Fig. 6. Schematic model of silicide formation at silicon surface the room (*a*) and fixed (*b*–*d*) temperatures, where on the left—thin film ( $\approx 15$  nickel monolayers) and on the right—the case is a relatively thick film ( $\approx 150$  nickel monolayers).